

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072548

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-252319

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 23.08.2000

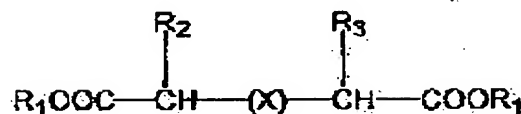
(72)Inventor : OGURA KATSUYUKI  
NAKAMURA MASANOBU

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a color electrostatic charge image developing toner of superior resistance to thermal aggregation, showing good fixing and offset characteristics over a wide temperature range, superior color reproducibility and transparency and stable chargeable behavior, even when the toner is used for continuous printing.

**SOLUTION:** The toner contains binder resin and coloring agent, and the binder resin consists of polyester resin obtained by the reaction of (1) naphthalene dicarboxylic acid and/or its lower alkyl ester, (2) dicarboxylic acid expressed by general formula (I) and/or its lower alkyl ester and/or its acid anhydride by  $\geq 1$  mol% with respect to the whole acid component, and (3) polyhydric alcohol with two or more valences. In the general formula (I), X is a 0-20C saturated or unsaturated hydrocarbon group, R<sub>1</sub> is hydrogen or a 1-4C saturated or unsaturated hydrocarbon group, and each of R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is hydrogen or a 4-20C saturated or unsaturated hydrocarbon group, and where the sum of carbon atoms in X, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is in the range of 3 to 20.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72548

(P2002-72548A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/09			3 3 1
9/08	3 6 5		3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-252319(P2000-252319)

(22) 出願日 平成12年8月23日 (2000.8.23)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 小倉 克之

埼玉県大宮市大和田町1-1662-9

(72) 発明者 中村 正延

埼玉県蕨市中央1-17-30 ルネ蕨1-709

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA14

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱凝集性に優れ、幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示し色再現性、透明性に優れ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示すカラー用の静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂と着色剤を含有してなるトナーであって、バインダー樹脂が、

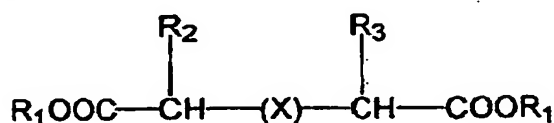
(1) ナフタレンジカルボン酸及び/または、その低級アルキルエステル

(2) 全酸成分に対して1モル%以上の一般式 (I) で表されるジカルボン酸、及び/またはその低級アルキルエステル、及び/またはその酸無水物

(3) 2価以上の多価アルコール

を反応して得られるポリエステル樹脂である。

一般式 (I)



X; 炭素数0~20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R1 ; 水素もしくは炭素数1~4の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R2、R3 ; 水素もしくは炭素数4~20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

但し、XとR2とR3の炭素数の合計は3~20。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂と着色剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、

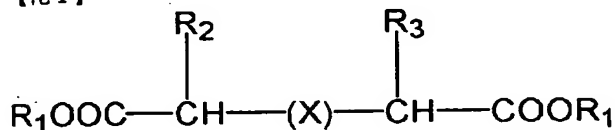
(1) ナフタレンジカルボン酸及び／または、その低級アルキルエステル

(2) 全酸成分に対して1モル%以上の一般式(I)で表されるジカルボン酸、及び／またはその低級アルキルエステル、及び／またはその酸無水物

(3) 2価以上の多価アルコールを反応して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

一般式(I)

【化1】



X；炭素数0～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基  
R1；水素もしくは炭素数1～4の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R2、R3；水素もしくは炭素数4～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基。但し、XとR2とR3の炭素数の合計は3～20。

【請求項2】 少なくともバインダー樹脂と着色剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、

(1) ナフタレンジカルボン酸及び／または、その低級アルキルエステル

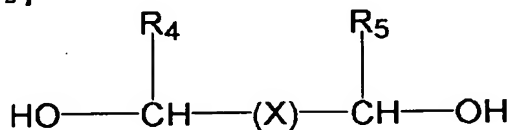
(2) 2価以上の多価アルコール

(3) 全アルコール成分に対して1モル%以上の一般式(II)で表されるジオール

を反応して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

一般式(II)

【化2】



X；炭素数0～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基  
R4、R5；水素もしくは炭素数4～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

但し、XとR4とR5の炭素数の合計は3～20。

【請求項3】 前記2価以上の多価アルコールが、2価以上の脂肪族多価アルコールであることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 更に高級脂肪酸エステル化合物、脂肪族アルコール化合物及び／またはフィッシュアトロブシュワックスを主成分とするワックスを含有することを特徴とする請求項1、2または3記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、あるいは静電印刷法に用いる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法により可視画像を得るためのトナー組成物として、多くはカーボンブラックの如き黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散させたものが使用されている。しかしながら、最近では、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料又はその他の有彩色顔料をバインダー中に分散させたカラートナーも使用されており、これらのカラートナーを用いたフルカラーあるいはモノカラーの複写機、プリンタが開発されている。

【0003】このようなカラートナーに要求される特性としては、印刷後の画像が鮮やかな発色性を有すること、多色印刷を行った際の色重ねに於いて優れた透明性を発揮して色濁りの生じない鮮明な色再現性を有すること、あるいは、オーバーヘッドプロジェクター（以下、OHPという）シート上に転写・定着して得たカラー画像をスクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すこと、等の色再現特性が求められている。

【0004】さらに、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び耐オフセット性もカラートナーに求められる重要な特性である。最近のカラー複写機、あるいはプリンタにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。さらに、マシン構造の簡略化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを塗布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したカラートナーの要求が強まっている。

【0005】このように、カラートナーには、より低エネルギーで定着し、しかも、できるだけ広い温度領域で耐オフセット性を有することが求められている。一方では、高温下での保存、あるいは運搬の際にトナーが溶けて粒子同士が熱凝集して固まることを防ぐため、より高いTgのバインダー樹脂を用いることが必要となっている。

【0006】一般にカラートナーの組成は、バインダー樹脂と着色剤の主成分と、種々の添加剤とからなる。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂、クマロンインデン樹脂等が一般に知られているが、カラートナー用のバインダー樹脂としてはポリエステル樹脂が広く用いられている。しかしながら、これまで用いられてきたポリエステル樹脂では、現在求められている低温領域から高温領域までの広い温度範囲での定着性能、耐オフセッ

ト性能を十分に満足するトナー用のポリエステル樹脂は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱凝集性に優れ、幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示す、ヒートロール定着方式に適した静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0008】また、本発明の他の目的は、色再現性、透明性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、良好な高画質画像が得られるカラー用の静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0010】即ち、本発明は上記課題を解決するために、少なくともバインダー樹脂と着色剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、

(1) ナフタレンジカルボン酸及び／または、その低級アルキルエステル

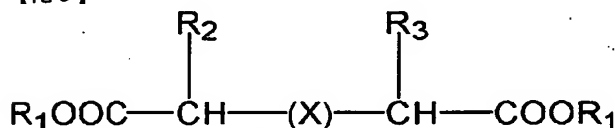
(2) 全酸成分に対して1モル%以上の一般式(I)で表されるジカルボン酸、及び／またはその低級アルキルエステル、及び／またはその酸無水物

(3) 2価以上の多価アルコールを反応して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

一般式(I)

【0011】

【化3】



【0012】X；炭素数0～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R<sub>1</sub>；水素もしくは炭素数1～4の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>；水素もしくは炭素数4～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

但し、XとR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>の炭素数の合計は3～20。また、さらに、少なくともバインダー樹脂と着色剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、

(1) ナフタレンジカルボン酸及び／または、その低級アルキルエステル

(2) 2価以上の多価アルコール

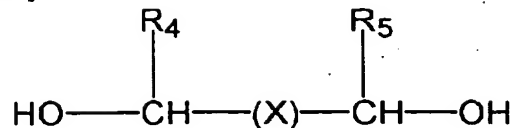
(3) 全アルコール成分に対して1モル%以上の一般式(II)で表されるジオール

を反応して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

一般式(II)

【0013】

【化4】



【0014】X；炭素数0～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>；水素もしくは炭素数4～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基

但し、XとR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の炭素数の合計は3～20。

【0015】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸、及び／またはその低級アルキルエステルとしては、ジメチルナフタレート、ジエチルナフタレート、ジブチルナフタレート等がある。

【0016】これらの化合物は全酸成分の1モル%以上を用いることが必要であり、より好ましくは5モル%以上である。

【0017】本発明で用いられる一般式(I)のジカルボン酸及び一般式(II)のジオールとしては種々の化合物がある。例えば直鎖状の分子構造の化合物として1,4-ブタンジカルボン酸、アジピン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,20-エイコサンジカルボン酸、1,22-ドコサンジカルボン酸、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,20-エイコサンジオール、1,22-ドコサンジオール等がある。

【0018】また分岐状の分子構造の化合物としてドデセニル琥珀酸、ジドデセニル琥珀酸及び／またはその低級アルキルエステルがあるが、本発明においては炭素数が8以上の化合物、特に分岐構造の化合物を用いるのが好ましい。そのような例としてはn-ドデセニル琥珀酸、iso-ドデセニル琥珀酸、n-ドデシル琥珀酸、iso-ドデシル琥珀酸、n-オクチル琥珀酸、iso-オクチル琥珀酸、n-ブチル琥珀酸、iso-ブチル琥珀酸、及びそれらの酸無水物、低級アルキルエステル、1,2-ヘキサンジオール、1,2-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-エイコサンジオール、1,2-ドコサンジオール等がある。

【0019】これらの化合物は全酸成分、あるいは全アルコール成分の1モル%以上を用いることが必要であり、より好ましくは5～50モル%である。

【0020】本発明において用いられる一般式(I)及び(II)の化合物はポリエステル樹脂を軟質化するのに効果があり、比較的低い温度で紙等の被印刷媒体に定着する。特に分岐状のドデセニル琥珀酸等を用いるとポリエステル樹脂の側鎖に軟質の分子鎖を持つようになり、より低温定着性の優れた樹脂となる。さらに、一般式(I)及び(II)の化合物を用いることにより耐オ

フセット性の優れた樹脂が得られる。また、このような本発明による樹脂の特徴は、離型剤として種々のワックスを添加した場合に顕著に現れる。本発明の樹脂にワックスを添加すると、ワックスが樹脂中に微細に分散することができ、前記の本発明の樹脂の特徴はさらに改善される。

【0021】本発明では以下の化合物を一般式 (I) 及び/または (II) の化合物と併せて用いることができる。2価以上の多塩基酸化合物としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸等が、また、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の多価カルボン酸、又はその誘導体、又はその酸無水物、又はそのエステル化合物が挙げられる。

【0022】また、2価以上の多価アルコールには芳香族系多価アルコールと脂肪族系多価アルコールがある。芳香族系多価アルコールには次の3タイプに分類される各化合物がある。

【0023】(a) ビスフェノールAエチレンオキシド付加物(本発明ではポリオキシエチレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと称する)として、ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.2)-ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(6.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びその誘導体、等。

【0024】(b) ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物(本発明ではポリオキシプロピレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと称する)として、ポリオキシプロピレン-(6.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びその誘導体、等。

【0025】(c) 3価以上の芳香族系多価アルコールとして、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン等がある。

【0026】また、脂肪族系多価アルコールには、脂肪族系ジオールとして、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラク톤ジオール等が、また、3価以上の脂肪族系多価アルコールとして、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、等が挙げられる。

【0027】さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、等の芳香族系のエポキシ化合物も必要に応じ用いることができる。

【0028】2価以上の多価アルコールとして、例えばポリオキシエチレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンや、ポリオキシプロピレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの様な、ビスフェノールAポリオキシアルキレンオキサイド付加物を必須成分として用いたポリエステル樹脂をバインダー樹脂として選択した場合には、トナーの力学的強度がより大きくなり、その結果として、長期間の印刷において現像装置内での攪拌等の機械的シェアに耐え、また定着後は摩擦や折り曲げに耐えうるより強靱で強固なトナー被膜を形成しうるトナーが得られる。

【0029】一方、脂肪族多価アルコールを用いることによりポリエステル樹脂における分子鎖のフレキシビリティが良好となり、キャリアと混合して二成分現像剤として用いた場合には現像装置内でキャリアが受けるストレスを緩和する効果があり、キャリア表面の樹脂被覆相が剥離するのを防ぎ、結果として現像剤の寿命が延びるという効果が得られる。

【0030】また、ポリエステル主鎖が軟質化することにより低温での定着性が改善される。さらに、定着・オフセット性能を改善する目的で、トナー中にワックスを添加することは一般的に用いられる手段であるが、本発明における脂肪族系多価アルコールを用いたポリエステル樹脂では特にワックス類との相溶性が良好であり、低温での定着性能及び耐オフセット性がさらに改良される。また、透明性の優れた定着画像が得られる。

【0031】この場合、脂肪族系多価アルコールとしては分子中にエーテル結合を持った化合物であることが好ましい。分子中にエーテル結合を持った脂肪族系多価アルコールとしては、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイドーテトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールがある。

【0032】分子中にエーテル結合を持った脂肪族系多価アルコールを用いる量は全アルコール成分のうち5～50モル%、より好ましくは10～40モル%であることが望ましい。このような組み合わせ、及び使用量にすることにより、より低温での定着性能が向上し、またワックスの分散性が良好となることから耐オフセット性も改善される。

【0033】脂肪族系多価アルコールをアルコール成分の主構成成分として用いる場合において、前記芳香族ジオールを併用する時は、全アルコール成分に対する芳香族ジオールの割合を30モル%以下とすることが望ましい。より好ましくは20モル%以下である。

【0034】本発明において用いられるナフタレン環構造を含むモノマーは樹脂のTgを上げるのに効果があり、樹脂の耐熱凝集性が向上する。特にアルコール成分として軟質の脂肪族系ジオールを主体に用いた系においては、樹脂のTgの低下を抑えることができ、脂肪族系ジオールを用いることによる低温定着性とナフタレンジカルボン酸による耐熱凝集性の両方を併せ持つ優れた樹脂を得ることができる。

【0035】特にカラートナー用のポリエステル樹脂としては、脂肪族系ジオールを主体に用いた系が、定着性、耐オフセット性及び耐熱凝集性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、透明性及び色再現性に優れた高画質画像が得られる長寿命の静電荷像現像用トナーを製造するための樹脂として適している。この場合、樹脂の骨格としては線状であることが望ましく、樹脂の重量平均分子量は $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、より好ましくは $4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ である。線状ポリエステルは定着時の熔融特性が良好であり、透明性に優れているので、色重ね時の発色性に優れ、OHPシートの投影画像が鮮明になる。

【0036】また、このような脂肪族系ジオールを主体に用いたポリエステル樹脂を分岐あるいは架橋ポリエステル樹脂と組み合わせて用いると、低温定着性および高温での耐オフセット性がさらに優れたトナーが得られる。分岐もしくは架橋ポリエステル樹脂は3価以上の多価カルボン酸あるいは多価アルコールを用いて製造する

ことができる。

【0037】本発明におけるポリエステル樹脂は、触媒の存在下で上記の原料成分を用いて脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150～300℃で2～24時間である。

【0038】上記反応を行う際の触媒としては、例えばテトラブチルチタネート、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、パラトルエンスルホン酸等を適宜使用する事が出来る。

【0039】本発明に用いられるポリエステル樹脂のガラス転移温度(Tg)は55℃以上のものが好ましいが、なかでも、そのTgが60～85℃のものが特に好ましい。Tgが55℃以下ではトナーが保存、運搬、あるいはマシンの現像装置内部で高温下に晒された場合にブロッキング現象(熱凝集)を生じやすい。

【0040】また、本発明に使用されるポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃以上、なかでも、90～180℃の範囲のものが好ましく、95～160℃の範囲が特に好ましい。軟化点が90℃未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180℃を越える場合には定着性が悪くなることが多い。

【0041】本発明のポリエステル樹脂の酸価としては、1～30mg KOH/gであり、より好ましくは1～20mg KOH/gである。また、水酸基価としては10～100mg KOH/gであり、より好ましくは10～60mg KOH/gであることが、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0042】本発明で使用するのことができる着色剤としては、周知のものがあげられる。黒の着色剤としては製法により分類されるファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランブブラック、等のカーボンブラックが、青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等が、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等が、黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、イソインドリノン系のC. I. Pigment Yellow 110、ベンズイミダゾロン系のC.

I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、等がある。着色剤の含有量は、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部から20重量部の範囲内が好ましい。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0043】本発明では必要に応じ帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホン基を含有する樹脂、等がある。

【0044】特に、本発明の樹脂をカラートナー用のバインダー樹脂として用いる場合においては無色の帯電制御剤を使用するのが望ましい。本発明で用いる帯電制御剤としては特に限定されるものではないが、中でもサリチル酸の金属錯化合物としてオリエント化学社製「ボントロンE-84」が、ベンジル酸の金属錯化合物としては日本カーリット製「LR-147」、「LR-297」等が無色の負帯電制御剤として好適に用いられる。また、構造は明らかではないが保土谷化学製「TN-105」も無色の負帯電制御剤として好適に用いることができる。また、無色の正帯電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；（保土谷化学製）、ボントロンP-51；（オリエント化学製）、コピーチャージPSY（クラリアントジャパン）等が好適に用いられる。また、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する正帯電性の樹脂型帯電制御剤としては、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株））等が挙げられる。

【0045】また、本発明の静電荷像現像用トナーでは種々の公知のワックスを用いることができる。例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、フィッシュヤートロブシュワックス、グラフト重合ワックス、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス、天然ワックス、等が使用できるが、中でも、高級脂肪酸エステル化合物および／または脂肪族アルコール化合物及び／またはフィッシュヤートロブシュワックスを主成分とするワックスを主成分とする離型剤はポリエステル樹脂中における分散性が良く、また、離型性、摺動性が良好であり好ましい。これらのワックスをトナー中に添加する場合、同量のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等ポリオレフィン系ワックスと比較して、より良好な耐ホッ

トオフセット性、定着強度が得られる。

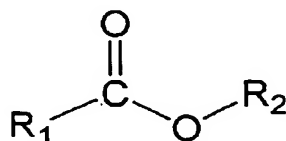
【0046】また、更にこれらのワックスはヒートロール定着時におけるオフセット現象を防止する離型剤としての働きの他に、多数枚、長時間の印刷においても、例えば二成分現像剤用トナーとして用いた場合、キャリア表面に付着することなく、トナーに安定した帯電を与え、飛散トナーの発生等が無く高品位かつ高精細な画像の印刷を可能とする。

【0047】高級脂肪酸エステル化合物及び／または脂肪族アルコール化合物を主成分とするワックスとしてはカルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラシワックス、ラノリンワックスまたは下記一般式3乃至7で表される化合物がある。

<一般式3>

【0048】

【化5】

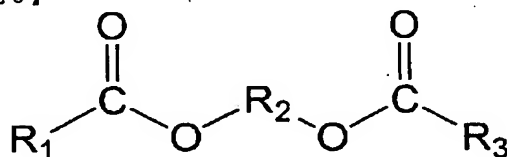


（R1及びR2は炭素数1～40の炭化水素基であり、少なくともどちらか一方は炭素数が12以上の鎖状の炭化水素基を示す。）

<一般式4>

【0049】

【化6】

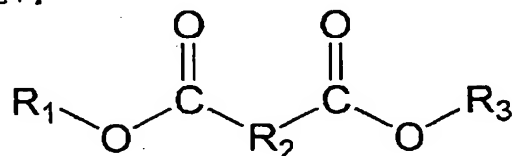


（R1、R2及びR3は炭素数1～40の炭化水素基であり、少なくともいずれか一つが炭素数12以上の鎖状の炭化水素基を示す。）

<一般式5>

【0050】

【化7】

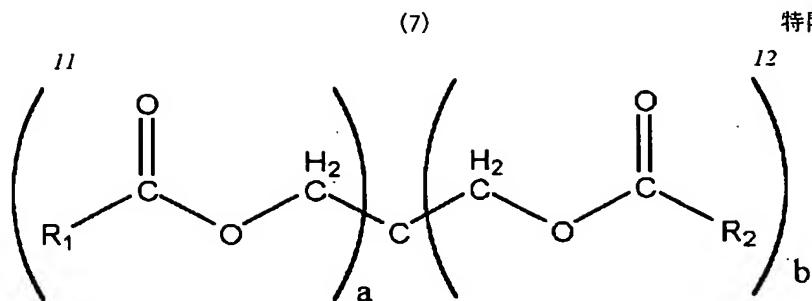


（R1、R2及びR3は炭素数1～40の炭化水素基であり、少なくともいずれか一つが炭素数12以上の鎖状の炭化水素基を示す。）

<一般式6>

【0051】

【化8】

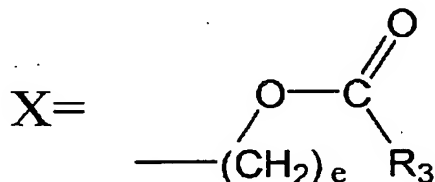
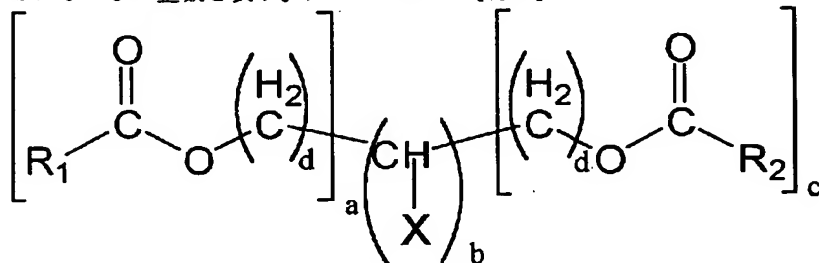


(R<sub>1</sub>は炭素数12～40の炭化水素基。R<sub>2</sub>は炭素数1～40の炭化水素基。また、a+b=4であり、aは1～4の整数を表し、bは0～3の整数を表す。)

\*＜一般式7＞

【0052】

\*10 【化9】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～40の炭化水素基であり、少なくともいずれか一つが炭素数12以上の鎖状の炭化水素基。また、a及びcは0～2の整数であり、a+c=2である。bは1から4の整数であり、dは1または2である。さらに、e=d-1である。)

※【0054】

30 【化10】

【0053】上記一般式で表されるワックスの具体的な例としては以下の化合物がある。

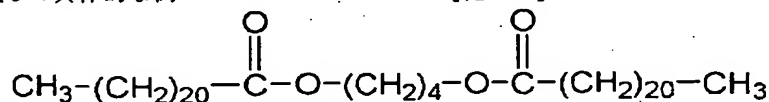
＜ワックス1＞；一般式3の具体的な例



＜ワックス2＞；一般式4の具体的な例

【0055】

※ 【化11】

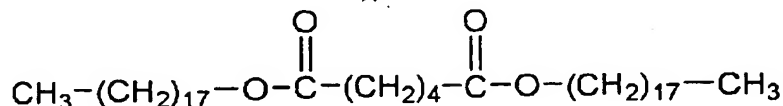


＜ワックス3＞；一般式5の具体的な例

40 ★ 【化12】

【0056】

★

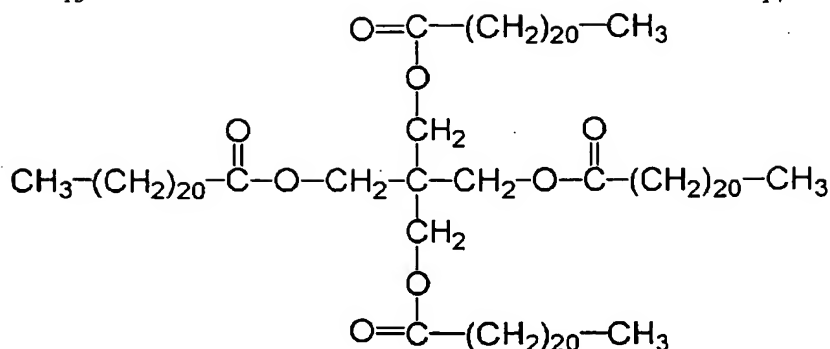


＜ワックス4＞；一般式6の具体的な例

【化13】

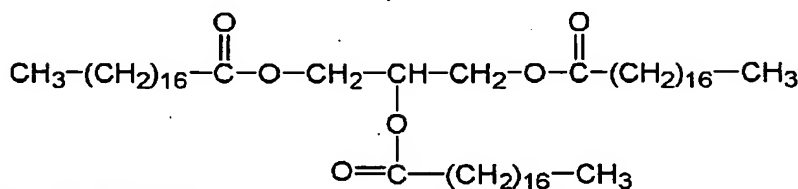
【0057】





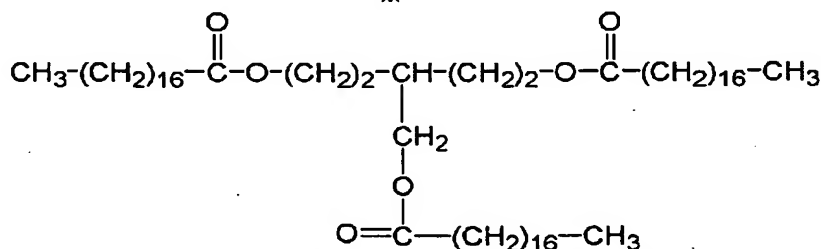
<ワックス5>; 一般式7の具体的な例  
【0058】

\*【化14】



<ワックス6>; 一般式7の具体的な例  
【0059】

※【化15】



【0060】また、カルナウバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの酸価としては8以下が好ましく、より好ましくは酸価5以下である。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは従来のカルナウバワックスより微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナウバワックスと同様に微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。

【0061】モンタン系エステルワックスでは酸価として特に30以下であることが好ましい。また、ライスワックスは米ぬかロウを精製したものであり、酸価は13以下であることが好ましい。

【0062】カイガラシワックスはカイガラシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠟状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は10以下となり、トナー用として好ましいのは5以下である。

【0063】ラノリンワックスは羊の毛に付着するロウ

様物質を精製し脱水したもので、酸価としては8以下のものを使用するのが好ましく、より好ましくは酸価5以下である。

【0064】脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤は、パラフィン、オレフィン等の酸化反応により得られる高級アルコールを主成分とするものが挙げられる。脂肪族アルコールを主成分とする離型剤は、例えば、「ユニリン 425」、「ユニリン 550」（以上 ペトロライト（株））、「NPS-9210」、「パラコール5070」（以上 日本精蠟（株））等が挙げられる。フィッシャートロブシュワックスとしては、サゾールワックス（Sasol Chem. Ltd）が適している。

【0065】サゾールワックスは、硬く、結晶性のワックスで、かつ融点の割りには低粘度であることを特長とし、サゾールワックスH1、H2、H8、C1、C2、C3、C4、C2N3、微粒子タイプのH1-N6、SPRAY30、SPRAY40、酸化タイプであるサゾールワックスA1、A2、A3、A6、A7、A14等が存在するが、この内でもサゾールワックスC1、C2、C3、C4、C2N3等のCシリーズのものが本発明において最も適しており好ましい。

【0066】以上の具体例の中でも、特に酸価8以下のカルナバワックス、カイガラシワックス及びペンタエ

リスリトールのテトラベニン酸エステルである<ワックス4>が本発明において使用できる最も好ましいワックスである。これらのワックスは本発明の樹脂に対して良好な分散性を示し、より低温での定着、および、より高温領域までの耐オフセット性を達成することができる。また、分散性が良好なのでカラートナーに添加した際でも定着皮膜の透明性が損なわれず、色重ね時の中間色の色再現性やOHPの投影画像の透明性を損なうことはない。

【0067】本発明におけるワックスでは、融点が65°C~130°Cの範囲にあるものが、耐オフセット性への寄与が大きく、特に好ましい。

【0068】ワックスは単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3~15重量部、好ましくは1~5重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像剤の場合、キャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与えることになる。また、非磁性一成分現像方式においては現像ロールに圧接された層厚規制部材に付着したりすることになる。

【0069】なお、ポリアミドワックス、グラフト重合ワックス、変成ポリオレフィンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックスも本発明におけるワックスと併用して用いることができる。

【0070】本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0071】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0072】AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H（日本アエロジル（株））

WACKER HDK H2000、H2050EP 50

HDK H3050EP、HVK2150（ワッカーケミカルズイーストアジア（株））

Nipsil SS-10、SS-15、SS-20、SS-50、SS-60、SS-100、SS-50B、SS-50F、SS-10F、SS-40、SS-70、SS-72F、（日本シリカ工業（株））

CABOSIL TG820F（キャボット・スペシャルティール・ケミカルズ・インク）

【0073】外添剤の粒子径はトナーの直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。

【0074】特に非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものとを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帯電の長期安定性等が得られ、好ましい。

【0075】外添剤の使用割合はトナー100重量部に對して、0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%である。

【0076】本発明におけるトナーは、上記の様なポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂、着色剤を必須成分として構成されるが、その他の添加剤をトナー粒子内部に含める様にしても良い。

【0077】一例として、例えば金属石鹸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤が、研磨剤として、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等が使用できる。

【0078】また、着色剤の一部もしくは全部を磁性粉に置き換えた場合には磁性一成分現像用トナーとして用いることができる。磁性粉としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末が用いられる。これらの磁性粉は、必要に応じて有機珪素あるいはチタン化合物等により疎水化処理したものも好適に用いられる。磁性粉の含有量はトナー重量に対して15~70重量%が良い。

【0079】本発明のトナー組成物は、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤と帯電制御剤とを、樹脂の融点（軟化点）以上で熔融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。

【0080】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤を2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その熔融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80~180°Cで30秒~2時間である。着色剤は樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理、あるいは樹脂と高濃度で熔融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0081】次いで、それを冷却後、ジェットミル等の粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。

【0082】トナーを構成する粒子の平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15 $\mu$ mとなる様に調整される。

【0083】通常、この様にして得られたトナー母体に対しては、トナー母体よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤と呼ぶ）が、例えばヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合される。

【0084】本発明におけるトナーは磁性キャリアと混合することにより二成分現像剤として用いることができる。この場合、磁性キャリアの表面は樹脂により被覆されたものであることが望ましい。表面を樹脂で被覆することにより現像剤の帯電が安定する。

【0085】本発明のトナーを用いて二成分現像剤を作製するキャリアとしては、通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉キャリア、マグネタイトキャリア、フェライトキャリアが使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトキャリアが好適に用いられる。キャリアの形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500 $\mu$ mであるが、高解像度画像を印刷するためには30～80 $\mu$ mが好ましい。

【0086】また、これらのキャリアを樹脂で被覆したコーティングキャリアも好適に使用でき、被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、スチレン／アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明では、磁性キャリアが、シリコン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0087】キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特に手段を選ぶものではないが、被覆樹脂の溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂溶液をキャリア芯材表面へ噴霧するスプレー法、あるいはキャリアを流動エアにより浮

（合成例1）

・ナフタレンジカルボン酸

遊させた状態で噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆樹脂溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法などが挙げられる。

【0088】被覆樹脂溶液中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0 $\mu$ mである。

10 【0089】本発明のトナーと、磁性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー0.5～10重量部である。

【0090】こうして得られた本発明の静電荷現像用トナー及びそれを用いた現像剤は、公知慣用の方法で被記録媒体上に現像され定着されるが、定着方式としては、ヒートロール定着方式を採用するのが好ましい。

20 【0091】ヒートロールとしては、トナーを熔融定着しうる温度に加熱できる円筒体の表面を、例えばシリコン樹脂やフッ素樹脂等の離型性と耐熱性を兼備するコーティング樹脂で被覆したものが用いられる。

【0092】ヒートロール定着方式では、上記した様なヒートロールを少なくとも一つ有する適当な圧力にて押圧された二つのロール間を被印刷媒体が通過することによりトナーの定着が行われる。

【0093】本発明の静電荷現像用トナーの格別顕著な技術的効果は、より高速で現像され、ヒートロール定着が行われる現像定着装置において発揮される。

30 【0094】本発明における被記録媒体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙等の紙類、PETフィルム、OHPシート等の合成樹脂フィルムやシート等が挙げられる。

【0095】また、非磁性トナーを用いる一成分現像方法としては、現像剤を担持した現像スリーブを、静電潜像を有する感光体ドラムと接触させて現像する、接触型の非磁性一成分現像方法がある。

40 【0096】本発明の静電荷現像用トナーを非磁性一成分現像用トナーとして用いる場合は、現像スリーブとそれに圧接された帯電部材との間にトナーを通過せしめ、トナーを摩擦帯電させることにより、感光体の表面に形成された静電潜像を現像するような接触型の非磁性一成分現像法に特に有効に使用することが出来る。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、組成表内の数値は「重量部」を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。

【0098】

・ n-ドデセニル琥珀酸

57重量部

・ テレフタル酸

250重量部

・ ポリオキシプロピレン- (2, 2) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル

)

プロパン

690重量部

【0099】以上の原料をガラス製2リットルの四ツ口フラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240°Cで10時間反応後、順次減圧し、1330Pa (10mmHg) で反応を続行した。反応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が100°Cに達した時反応を終了した。

【0100】得られた重合体は、無色の固体であり、酸\*

\*価10、DSC測定法によるガラス転移温度70°C、軟化点が104°Cであった。

【0101】合成例1に準じた方法で表-1に示した配合により、結着樹脂を製造した。合成した樹脂の物性値を表-1中に記載した。

【0102】

【表1】

表-1. 合成例一覧表

合成例	(1) 酸成分	(2) アルコール成分	酸価	水酸基価	T <sub>g</sub>	軟化点
1	NDC 87重量部 TPA 216重量部 DSA 57重量部	BPA(2.2)PO 690重量部	10	18	70°C	104°C
2	NDC 130重量部 TPA 183重量部 DSA 57重量部	NPG 104重量部 EG 31重量部 CHDM 72重量部	12	26	66°C	102°C
3	NDC 130重量部 TPA 183重量部 DSA 57重量部	NPG 104重量部 DEG 53重量部 CHDM 72重量部	11	24	64°C	101°C
4	NDC 43重量部 TPA 166重量部 IPA 116重量部	BPA(2.2)PO 654重量部 DOD 40重量部	15	32	69°C	108°C
5	NDC 173重量部 TPA 133重量部 IPA 50重量部	NPG 104重量部 DPG 40重量部 CHDM 86重量部 DEC 35重量部	18	44	70°C	105°C
比較 合成例 1	NDC 130重量部 TPA 216重量部	NPG 104重量部 EG 31重量部 CHDM 72重量部	12	27	70°C	106°C
比較 合成例 2	TPA 282重量部 DSA 57重量部	BPA(2.2)PO 688重量部	14	21	62°C	102°C
比較 合成例 3	TPA 282重量部 DSA 57重量部	NPG 104重量部 EG 31重量部 CHDM 72重量部	10	24	57°C	102°C

【0103】表中の表示は以下の通り。

・ NDC: ナフタレンジカルボン酸

・ DSA: n-ドデセニル琥珀酸

・ TPA: テレフタル酸

・ IPA: イソフタル酸

・ BPA (2, 2) PO: ビスフェノールAプロピレン  
オキサイド2, 2モル付加物

・ DOD: 1, 12-ドデカンジオール

※

(実施例1)

&lt;トナーの製造&gt;

・ 合成例1の樹脂

・ Fastgen Super Mazenta R「大日本インキ化学工業」製

・ 帯電制御剤 LR-147「日本カーリット」製

をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練す

る。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平

※・ DEC: 1, 2-デカンジオール

・ NPG: ネオペンチルグリコール

・ EG: エチレングリコール

・ DEG: ジエチレングリコール

・ DPG: ジプロピレングリコール

・ CHDM: シクロヘキサジメタノール

【0104】

95重量部

4重量部

1重量部

均粒子径10.1μmの「トナー原体A」を得た。

【0105】

- ・上記「トナー原体A」  
 ・日本アエロジル製シリカ「R-812」

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、「トナーA」を得た。

【0106】＜現像剤の調整＞トナー（A）4部とパウダーテック社製キャリア「フェライトキャリアF-15

0」96部を摩擦混合させて現像剤Aを調整した。

【0107】以下、実施例1と同様に表-2の配合にて\*

表-2. 配合表

例	現像剤	樹脂	着色剤	WAX	帯電制御剤	体積平均径(μm)
実施例1	A	合成例1 95部	Mazenta R 4部	なし	LR-147 1部	10.1
実施例2	B	合成例2 95部	Mazenta R 4部	なし	E-84 1部	10.1
実施例3	C	合成例3 93部	Mazenta R 4部	カルナバWAX 2部	LR-147 1部	10.2
実施例4	D	合成例3 93部	Mazenta R 4部	PP WAX 2部	LR-147 1部	10.3
実施例5	E	合成例3 95部	Mazenta R 4部	なし	LR-147 1部	10.4
実施例6	F	合成例4 94部	KET B.111 2部	ワックス4 2部	E-84 2部	10.2
実施例7	G	合成例5 96部	T. Y. HG 3部	なし	LR-147 1部	10.2
比較例1	H	比較合成例1 95部	Mazenta R 4部	なし	LR-147 1部	10.2
比較例2	I	比較合成例2 95部	Mazenta R 4部	なし	LR-147 1部	10.0
比較例3	J	比較合成例3 95部	Mazenta R 4部	なし	LR-147 1部	10.5

【0109】表中の表示は以下の通り。

- ・Mazenta R ; Fastogen Super Magenta R「大日本インキ化学工業」製
- ・T. Y. HG ; Toner Yellow HG VP2155「クラリアントジャパン」製
- ・KET B.111 ; KET Blue 111「大日本インキ化学工業」製
- ・カルナバWAX ; カルナバワックスNo. 1（酸価5）セラリカNODA（株）製
- ・PP WAX ; Viscol 550P「三洋化成」製ポリプロピレンワックス
- ・ワックス4 ; ベンタエリスリトールのテトラベヘニン酸エステル
- ・LR-147 ; ジベンジル酸硼素錯体「日本カーリット」製
- ・E-84 ; ジサリチル酸亜鉛錯体「オリエント化学」製

【0110】＜耐熱凝集テスト＞100ccの蓋のない円筒形ポリカップにキャリアと混合する前のトナー10gを入れて65℃に設定された恒温槽内に放置した。24時間経過後ポリカップを取り出し、水平な台の上にゆっくりとポリカップを傾けて中のトナーを出した。その際に、トナー粒子同士の融着による凝集が全くなく、台の上にトナー粉末が広がる状態を○、やや凝集があるが指でつつくと簡単にほぐれる状態を△、台に出しても凝集したままでポリカップに入っていたときの形状をほぼ保っている状態を×とした。結果を表-3に示した。

【0111】＜ヒートロール定着による定着オフセットテスト＞市販の二成分現像方式の複写機を改造したテス

\*トナーを製造し現像剤A（実施例1）～現像剤G（実施例7）、及び現像剤H（比較例1）～現像剤J（比較例3）を製造した。

【0108】

【表2】

ト機にてA-4紙サイズの未定着画像サンプルを作製し、下記仕様のヒートロール定着ユニットを用いて、下記のテスト条件にて定着開始温度、およびオフセット現象の有無を確認した。

- ロール材質 上：四弗化エチレン  
下：HTVシリコン
- ロール形状 径：50mm  
長さ：370mm
- 上ロール荷重 : 7kg
- 上/下ロールニップ幅 : 4mm
- 紙送り速度 : 100mm/sec

定着開始温度を測定するため下記の式により計算される

画像濃度残存比率を求めた。

【0112】画像濃度残存比率＝堅牢度試験後画像濃度／同左試験前画像濃度

\*画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

\*堅牢度試験後画像濃度とは、学振型摩擦堅牢度試験機（荷重：200g、擦り操作：5ストローク）を用いて定着画像を擦った後の画像濃度である。画像濃度残存比率80%以上で実用上問題ないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とした。

【0113】オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視にてオフセット現象が認められる温度とした。結果を表-3に示した。

【0114】＜印刷耐久テスト＞東芝（株）製複写機「BD-3504」を用いて50000枚の連続プリントによる画像部の濃度及び地汚れ濃度を測定すると共に、現像剤の帯電量を測定した。画像濃度及び地汚れはマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。

\*【0115】帯電量については各印字枚数毎にトナーを現像装置内部から採取して、ブローオフ帯電量測定機で測定した。結果を表-3に示した。

【0116】＜OHP鮮明度の評価＞東芝（株）製複写機「BD-3504」を用いて、OHPシート上にマゼンタトナーによる未定着画像を形成し、別に用意した定着試験器により未定着画像の定着を行った。定着試験器としては、温度センサー内蔵型のヒートロール定着機を用いてロール温度140℃にて行った。ヒートロール（上）はテフロン（デュボン社登録商標）製、下ロールはHTVシリコン製で、荷重は7kg/350mm、ニップ幅は4mm、シート通し速度は50mm/秒で定着を行った。

【0117】以上の手順により作成したOHPシートを、オーバーヘッドプロジェクターにて白色のスクリーンに投影し鮮明度の評価を行った。評価は目視で行い鮮明で透明性のある良好な投影画像であれば○、濁りのある黒みがあった投影画像であれば×とした。結果を表-3に示した。

【0118】

【表3】

\*

表-3

	耐熱凝集性	OHP透過性	定着開始温度℃	オフセット開始温度℃	印刷テスト	初期	10kP	30kP	50kP
実施例1	○	○	110	145	帯電量	-17	-17	-16	-16
					画像濃度	1.28	1.29	1.29	1.29
					地汚れ	○	○	○	○
実施例2	○	○	105	140	帯電量	-17	-16	-17	-16
					画像濃度	1.30	1.30	1.30	1.30
					地汚れ	○	○	○	○
実施例3	○	○	100	155	帯電量	-17	-17	-17	-17
					画像濃度	1.30	1.30	1.30	1.30
					地汚れ	○	○	○	○
実施例4	○	△	100	145	帯電量	-16	-16	-15	-13
					画像濃度	1.28	1.29	1.31	1.35
					地汚れ	○	○	△	△
実施例5	○	○	100	135	帯電量	-17	-16	-17	-16
					画像濃度	1.31	1.29	1.30	1.30
					地汚れ	○	○	○	○
実施例6	○	○	110	155	帯電量	-18	-18	-18	-18
					画像濃度	1.40	1.42	1.41	1.41
					地汚れ	○	○	○	○
実施例7	○	○	105	145	帯電量	-17	-17	-17	-16
					画像濃度	1.20	1.19	1.21	1.20
					地汚れ	○	○	○	○
比較例1	○	○	110	120	帯電量	-17	-16	-15	-13
					画像濃度	0.85	0.86	0.85	0.87
					地汚れ	○	○	△	△
比較例2	△	○	105	145	帯電量	-17	-16	-14	-14
					画像濃度	1.30	1.29	1.32	1.33
					地汚れ	○	○	△	△
比較例3	×	○	100	140	帯電量	-16	-15	-14	-12
					画像濃度	1.30	1.30	1.32	1.35
					地汚れ	○	○	△	×

【0119】表中の表示は次の通り。

\*「帯電量」； $\mu\text{C/g}$

\*「地汚れ評価」○：0.01未満、△：0.01～0.03未満、

×：0.03以上

【0120】（実施例8）市販の非磁性一成分現像方式のプリンターのカートリッジから専用トナーを抜き、洗浄したカートリッジに実施例2で用いたトナー（キャリアを含まない）を充填し、10000枚の連続印字テスト

25

トを行った。その結果、連続印刷後も現像スリーブ上のトナー層は均一であり、なんら欠陥の発生が無い状態であった。また、印刷初期と連続印刷後の画像濃度も変化が無く、画像欠損や地汚れの無い良好な印刷品質の画像が得られた。

【0121】（比較例4）実施例8において実施例2のトナーの代わりに比較例1で用いたトナー（キャリアを含まない）とした以外は実施例8と同様に連続印字テストを行った。その結果、連続印刷後の現像スリーブ上のトナー層は不均一であり、現像スリーブの円周方向に筋状の欠陥が発生していた。また、現像スリーブに圧接された層厚規制部材には現像スリーブと接触していた部分に固着物が見られた。さらに、印刷枚数が増加するにつれて画像濃度が低下し、現像方向に筋状の汚れが認められ、地汚れも増加して印刷品質の劣る印刷画像となった。

【0122】以上の結果より、比較例2、3のトナーはTgが低く耐熱凝集性に劣り、比較例1のトナーはオフセット開始温度が低く、耐オフセット性が劣っているこ

26

とが判る。また、比較例1～比較例3のトナーを用いた現像剤は印刷耐久テストにおいて印刷初期と5万枚印刷時の画像濃度、帯電量の変動が見られ、地汚れの増加が確認された。さらに、比較例1～比較例3の現像剤においては50KP（5万枚）印刷後のキャリア表面にはトナーのバインダー成分が付着し、スペントキャリアの発生が認められ、マシン内部には感光体及び現像装置周辺部等にトナー飛散による汚れが観察された。

【0123】

10 【発明の効果】本発明によれば、定着性、耐オフセット性及び耐熱凝集性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、画像濃度の変動がない良好な画像が得られる長寿命の静電荷像現像用トナーを得ることができ

【0124】また、本発明のトナーは透明性に優れ、幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示すため、オイルレスヒートロール定着方式のカラートナーに適している。特に、その効果は特定のワックスをトナー中に添加して用いたときに顕著である。